

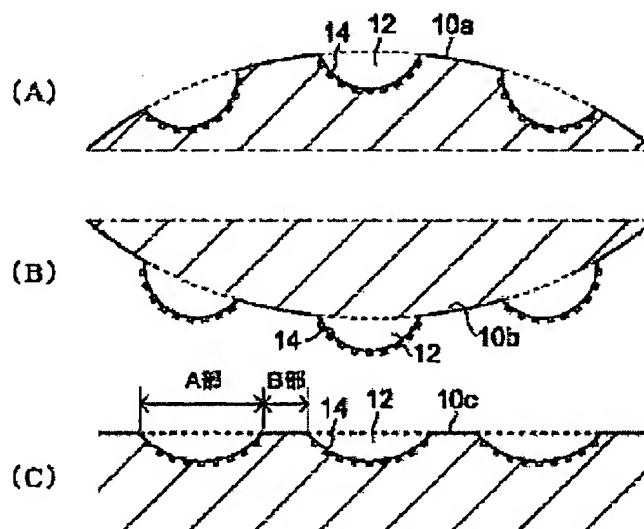
THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2003091070
Publication date: 2003-03-28
Inventor: UMEKI KAZUHIRO; HANDA TAKUYA
Applicant: RICOH OPTICAL IND CO
Classification:
- international: **B81B1/00; C23F4/00; G03F1/08; G03F7/20; B81B1/00; C23F4/00; G03F1/08; G03F7/20; (IPC1-7): G03F7/20; B81B1/00; C23F4/00; G03F1/08**
- european:
Application number: JP20010282173 20010917
Priority number(s): JP20010282173 20010917

Report a data error here

Abstract of JP2003091070

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tribological product holding a lubricant on the surface of a structural member by combining a three-dimensional structure and an ultrafine structure. **SOLUTION:** The objective shape is simulated and a mask with a GM pattern is formed using a CAD software. A double-faced polished cemented carbide is prepared as a base material and a high sensitivity photosensitive material is applied on the surface of the base material with a spinner and subjected to reduced exposure with a stepper using the mask without defocusing. After developing and rinsing the photosensitive material, hardening is carried out with a UV hardening device while retaining the rugged fine shape of the surface of the photosensitive material. When the shape of the photosensitive resist material is transferred to the cemented carbide by a dry etching method, micro-concaves 14 of about 0.02 μ m diameter are formed in micro-concaves 12 in the surface 10b of a structural component of the cemented carbide. A lubricative material is dropped on the surface and the structural component is used.



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-91070

(P2003-91070A)

(43)公開日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/20	5 0 1	C 0 3 F 7/20	5 0 1 2 H 0 9 j
B 8 1 B 1/00		B 8 1 B 1/00	2 H 0 9 7
B 8 1 C 1/00		B 8 1 C 1/00	4 K 0 5 7
C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00	A
G 0 3 F 1/08		C 0 3 F 1/08	G
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)			

(21)出願番号 特願2001-282173(P2001-282173)

(22)出願日 平成13年9月17日(2001.9.17)

(71)出願人 000115728

リコー光学株式会社

岩手県花巻市大畑第十地割109番地

(72)発明者 梅木 和博

岩手県花巻市大畑第10地割109番地 リコ
ー光学株式会社内

(72)発明者 半田 卓也

岩手県花巻市大畑第10地割109番地 リコ
ー光学株式会社内

(74)代理人 100085464

弁理士 野口 繁雄

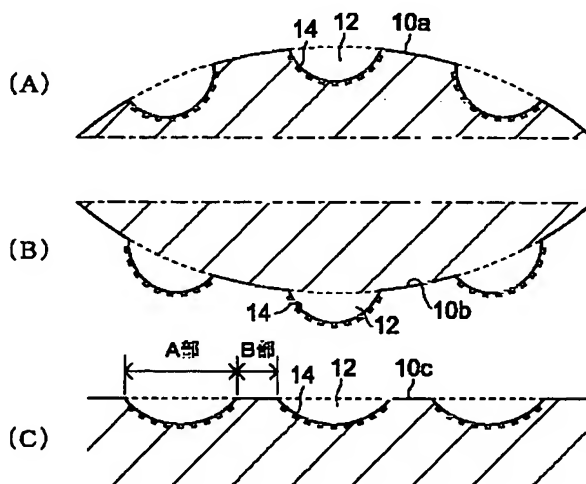
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 三次元構造体とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 三次元構造と超微細構造を兼ね備えることによって潤滑剤を構造部材表面に保持したトライボロジー製品を得る。

【解決手段】 目的形状をシミュレーションし、別途CADソフトを使用してGMパターンマスクを製作する。母材料として両面研磨した超硬合金を用意し、その表面上に高感度感光性材料をスピナーにて塗布し、そのマスクを用いてステッパーでデフォーカスなしで縮小露光する。感光性材料の現像、リンスの後、感光性材料表面に凹凸微細形状をもったままで紫外線硬化装置にてハードニングを行なう。そして、感光性レジスト材料形状をドライエッチング法によって超硬合金に転写すると、超硬合金の機構部品表面10b表面のマイクロ凹形状12の内部に、さらに小さな直径0.02 μ m程度の凹形状14が形成される。その表面に潤滑材料を滴下して使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 三次元構造体の表面に微細な凹凸をもち、その凹凸はこの三次元構造体寸法の $1/200$ 以下の領域内に複数個が形成されたものであり、その凹凸の高さ寸法はこの三次元構造体の高さの $1/1000$ 以上であることを特徴とする三次元構造体。

【請求項2】 請求項1に記載の三次元構造体の表面に潤滑剤を保持していることを特徴とするトライボロジー製品。

【請求項3】 三次元構造体の表面が平坦面又は曲面であり、その表面に微細凹構造が存在し、その微細凹構造内に前記微細凹凸が形成されている請求項2に記載のトライボロジー製品。

【請求項4】 前記微細凹構造が表面全体に占める割合が50%以下である請求項2又は3に記載のトライボロジー製品。

【請求項5】 請求項1に記載の三次元構造体の表面に光学触媒層をコーティングしたことを特徴とする光触媒。

【請求項6】 前記光学触媒層は酸化チタンである請求項5に記載の光触媒。

【請求項7】 感光性材料が塗布された基板上に露光マスクを介して露光し、現像・リンスしてその感光性材料に三次元構造パターンを形成した後、その感光性材料パターンを硬化させ、それをマスクとしてドライエッチング法で前記基板にパターンを転写して三次元構造体を形成する方法において、

前記露光マスクは光透過部分の面積を決定するように光透過部分が多段階に分解されたパターンをもつ複数の単位セルを備えており、

前記感光性材料として前記単位セル内のパターンが凹凸形状として転写される高感度な感光性材料を使用し、現像・リンス後の前記感光性材料パターンとして三次元の全体構造の表面にマスクの単位セル内パターンの光透過領域の寸法に応じた微細な凹凸を形成し、

前記感光性材料パターンを表面に凹凸をもった状態で硬化させ、それをマスクとしてドライエッチング法で前記基板にパターンを転写することにより、マスクの単位セル内の光透過パターンに対応して表面に微細な凹凸を形成することを特徴とする三次元構造体の製造方法。

【請求項8】 前記マスクの単位セルは、光透過部分と遮光部分が交互に繰り返し配置されたパターンをもち、目的形状に応じて光透過部分の間隔が設定されているものである請求項7に記載の三次元構造体の製造方法。

【請求項9】 前記露光は焦点ボカシ量がゼロである請求項7又は8に記載の三次元構造体の製造方法。

【請求項10】 前記マスクはその単位セルの寸法が得ようとする三次元構造体に対応したマスク上の寸法の $1/200$ 以下である請求項7から9のいずれかに記載の三次元構造体の製造方法。

【請求項11】 前記凹凸の高さ寸法は感光性材料パターンにおける所望構造全体の高さの $1/1000$ 以上である請求項7から10のいずれかに記載の三次元構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はマイクロマシニング製品、摩擦・磨耗（トライボロジー）分野（構造部材の表面潤滑が関係する分野、例えば自動車エンジンの内部、移動ステージ表面等、摩擦係数を低減させる分野）の製品、光触媒など、三次元的構造を有する物品と、それらの製造方法に関するものであり、特にその製造方法は感光性材料が塗布された基板上に露光マスクを介して露光し、現像・リンスしてその感光性材料に三次元構造パターンを形成した後、その感光性材料パターンを硬化させ、それをマスクとしてドライエッチング法でその基板にパターンを転写して三次元構造体を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光学素子の屈折面や反射面に、球面や非球面等に代表される特殊な面形状が使用されるようになってきている。また近年は液晶表示素子や液晶プロジェクタ等に関連して、マイクロレンズ等にも特殊な面形状が求められている。そこで屈折面や反射面を型成形や研磨によらずに形成する方法として、光学基板の表面にフォトレジスト（感光性材料の代表例）の層を形成し、このフォトレジスト層に対して二次元的な透過率分布を有する濃度分布マスク（グラデーションマスク（GM））を介して露光し、フォトレジストの現像・リンスによりフォトレジストの表面形状として凸面形状もしくは凹面形状を得、しかる後にフォトレジストと光学基板とに対して異方性エッチングを行ない、フォトレジストの表面形状を光学基板に彫り写して転写することにより、光学基板の表面に所望の三次元構造の屈折面や反射面の形状を得ることが知られている（特開平7-230159号公報、特表平8-504515号公報を参照）。

【0003】そこでは、屈折面や反射面等の三次元構造の特殊表面形状を得るために用いられる濃度分布マスクとして、表面形状に対応して透過率が段階的に変化する二次元的な透過率分布を持った濃度分布マスクが使用されている。

【0004】特表平8-504515号公報に記載されている濃度分布マスクでは、二次元的な透過率分布のパターンを形成するために、マスクパターンを光伝達開口と称する単位セルに分割し、各単位セルの開口寸法が、形成しようとするフォトレジストパターンの対応した位置の高さに応じた光透過量又は遮光量となるように設定されている。その単位セルの遮光膜パターンは遮光膜が存在して光の透過率が0%の領域と、遮光膜がなくて光の透過率が100%の領域の2種類により構成され、光

の透過率が0%の領域と光の透過率が100%の領域は互いに一方に寄せられてひとつの塊になるように配置されている。遮光膜パターンの最小寸法は露光に用いる光の波長よりも短くなるような超微細パターンである。

【0005】また、その製造方法として電子ビーム (EB) 照射による描画方法が採られている。特開平7-230159号公報には、描画時のレーザー光照射光量を単位セル内で変更することによって、単位セル内の光透過量を変更することによる濃度分布マスクの製造方法が記載されている。

【0006】摩擦・磨耗のトライボロジー分野においては、潤滑剤 (オイル) を構造部材表面に保持することが求められている。そのため、構造物表面にV溝や凹溝を機械的に形成し、潤滑油を保持する方法は提案されているが、微細な三次元構造、特に微細な三次元構造の表面にさらに超微細な構造を形成して摩擦・磨耗を低減させるようなことは知られていない。

【0007】光触媒分野では、アナターゼ型、ブルックライト型の結晶構造をもつ酸化チタン (TiO_2) においては、酸化チタン表面では、紫外線照射によって有機物質を燃焼 (化学反応) させる分解反応が生じ、また、紫外光で水をH、Oに分解して親水化反応が生じることが判っている。

【0008】光触媒表面でのこのような反応による効果を工業的に効率よく得ようとする、光触媒反応が起きる前に空気中や水中の有機物質が拡散して触媒表面に到達し、そこに吸着される必要がある。それには、材料の微細な凹凸を含めた表面積が影響する。したがって、光触媒としては表面積の大きいポーラスな材料が用いられることが望ましい。

【0009】ポーラスで、表面積の大きい材料を作るには、例えば触媒として酸化チタンを用いる場合には、酸化チタン同士の結合をあまり進めないように低温で焼結が進まない条件で作成する方法、バインダーがやや少ない条件で製作する方法、及びゾルゲル法で表面薄膜を製作する方法が知られている。

【0010】感光性材料の「感度曲線」は、概略図3に示すように与えられている。感光性材料によって感度曲線は異なり、aは高感度感光性材料、bは低高感度感光性材料である。Aは感光性材料の塗布膜厚、CEL (コントラスト・エンハンスト・リソグラフィー) は感光初期の感光性材料除去量で、高感度感光性材料のCEL (高) は低感度感光性材料のCEL (低) よりも大きい。D1は低感度感光性材料が感光し始める照射光量、D2は高感度感光性材料が感光し始める照射光量で、それぞれのCEL効果による初期照射光量である。D3は高感度感光性材料の全膜厚除去に要する照射光量、D4は低感度感光性材料の全膜厚除去に要する照射光量で、これらはそれぞれの感光性材料が底部まで感光する時の

露光量である。

【0011】光透過量は、感光性材料中に含まれる分子構造によって光の吸収係数が異なるため感光性材料に応じてCEL量及び感度曲線が異なる。感光性材料中を光が進行する際には、深さに応じて光エネルギー (光量) が減少する。つまり、感光性材料の厚さ (深さ) と照射光エネルギー量は指数関数で減少する反比例の関係にある。したがって、「光透過率」と感光性材料の残膜量を実験データから求めると、感光性材料の厚さ方向に分布を有するレジスト膜厚分布を形成することが可能となる。

【0012】図3からわかるように、低感度感光性材料を用いるとD1からD4の範囲で階調が得られ、階調の範囲を広くとることができる反面、パターンのシャープネス (切れ) を向上させることが難しい。一方、高感度感光性材料を用いるとD2からD3の範囲でのみ階調が得られ、階調の範囲を広くとることができないが、パターンのシャープネスを向上させることが容易である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、パターンのシャープネスを向上させるために、高感度感光性材料を使用することを検討した。従来技術の特表平8-504515号公報に示されている濃度分布レチクルマスクは図1 (A)、(B) に示されるような単位セルをもっており、そのような濃度分布レチクルマスクを用いて高感度感光性材料を露光すると、現像後の断面形状は図1

(A) に実線で示されるように、感光性材料に各単位セルの階調段差が大きく生じるため、滑らかな形状とはならない。

【0014】高感度感光性材料では、マスクの単位セル内の光透過率分布をそのまま転写するため、表面に微細な凹凸を形成することができる。そこで、本発明の第1の目的は、表面に微細な凹凸をもった三次元構造体を提供することである。

【0015】摩擦・磨耗のトライボロジー分野では、構造部材は高強度・超硬度材料金属で製作されているため、機械加工によっては構造部材の加工途中において構造物表面に微細構造を製造することはできなかった。本発明の第2の目的は、摩擦・磨耗のトライボロジー分野において、三次元構造と超微細構造を兼ね備えることによって潤滑剤を構造部材表面に保持することである。

【0016】光触媒分野では、表面積の大きい材料を作ろうとすれば、従来の製作方法では、目的とする材料ごとに製作するプロセスが異なるという問題が生じる。本発明の第3の目的は、表面積の大きい光触媒構造を容易に製造できるようにすることである。

【0017】本発明の第4の目的は、トライボロジー製品や光触媒その他の製品に適用するのに適する、表面に微細な凹凸をもった三次元構造体を高精度で安価に製造する方法を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の三次元構造体は、その表面に微細な凹凸をもち、その凹凸はこの三次元構造体寸法の $1/200$ 以下の領域内に複数個が形成されたものであり、その凹凸の高さ寸法はこの三次元構造体の高さの $1/1000$ 以上である。

【0019】その凹凸が三次元構造体寸法の $1/200$ より大きくなると目的形状を滑らかにすることが困難になるからである。また、その凹凸の高さ寸法がこの三次元構造体の高さの $1/1000$ より小さくなると、表面に微細な凹凸をもつ目的三次元構造体がトライボロジー製品や光触媒に適用されたときに所期の目的を達成することが困難になり、さらに、製造の際に感光性材料パターンの構造を維持することが困難になるからである。

【0020】本発明のトライボロジー製品は、本発明の三次元構造体の微細な凹凸の表面に潤滑剤を保持したものである。本発明の光触媒は、本発明の三次元構造体の微細な凹凸の表面に光触媒層をコーティングしたものである。

【0021】本発明の製造方法では、感光性材料が塗布された基板上に露光マスクを介して露光し、現像・リンスしてその感光性材料に三次元構造パターンを形成した後、その感光性材料パターンを硬化させ、それをマスクとしてドライエッチング法で前記基板にパターンを転写して三次元構造体を形成する。その際、露光マスクは光遮光部分の面積を決定するように光透過部分が多段階に分解されたパターンをもつ複数の単位セルを備えており、感光性材料として単位セル内のパターンが凹凸形状として転写される高感度な感光性材料を使用し、現像・リンス後の感光性材料パターンとして三次元の全体構造の表面にマスクの単位セル内パターンの光透過領域の寸法に応じた微細な凹凸を形成する。そして、必要な三次元構造と超微細構造を兼ね備えた三次元構造体を得るために、感光性材料パターンを表面に凹凸をもった状態で硬化させ、それをマスクとしてドライエッチング法で基板にパターンを転写することにより、マスクの単位セル内の光透過パターンに対応して表面に微細な凹凸をもつ三次元構造体を形成する。

【0022】ここで、高感度な感光性材料とは、 γ 値が 1.75 以上のものである。 γ 値が 1.75 未満のものを低感度な感光性材料と呼ぶ。 γ 値は次の定義により与えられる数値である。再び図3を参照すると、感光性材料が感光し始める照射光量 (D_1 又は D_2 として示されている)を D_0 と表わし、感光性材料の全膜厚除去に要する照射光量 (D_3 又は D_4 として示されている)を D と表わすとすれば、 γ 値は

$$\gamma = 1 / (\log D - \log D_0)$$

と定義される。 γ 値が大きいほど感度が高く、解像度が高くなる。

【0023】本発明で使用する露光マスク (レチクル)

は、特表平8-504515号公報に記載の方法及び特開平7-230159号公報に記載の方法のいずれの方法によっても製作することができる。両方法の違いは、おおよそ①単位セルの寸法、②製作時の光源、③デジタル方式かアナログ方式か、ということなどである。

【0024】露光マスクを特表平8-504515号公報に記載の方法により製作した場合には、その露光マスクは光遮光部分が極微細パターンによりデジタル的に形成され、光透過部分がサブミクロンで形成されて多段階に分解されたパターンをもつ複数の単位セルを備えることになる。また、露光マスクを特開平7-230159号公報に記載の方法により製作した場合には、その露光マスクは光透過分布がアナログ的に濃度分布したパターンをもつ複数の単位セルを備えることになる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明のトライボロジー製品において、三次元構造体の表面を平坦面又は曲面とすることができ、その表面に微細凹構造が存在し、その微細凹構造内に微細凹凸が形成されているものとすることができる。構造物の機械的な強度が十分である場合、つまり工業的な使用条件下で構造物の機能と寿命が十分である場合、トライボロジー効果を発現するための表面微細構造はその面積割合が大きいほど効果が大きい。しかし、微細構造を表面に均一に形成する場合、微細凹構造が表面全体に占める割合が 50% より大きくなってくると、構造物の強度と寿命が低下してくる。そのため、微細凹構造が表面全体に占める割合は 50% 以下であることが好ましい。本発明の光触媒において、光触媒層の好ましい例は酸化チタンである。

【0026】本発明の製造方法では、三次元構造体の表面に微細な凹凸が偏らないで分布するように形成するためには、マスクの単位セルは、光透過部分と遮光部分が交互に繰り返して配置されたパターンをもち、目的形状に応じて光透過部分の間隔が設定されているものであることが好ましい。

【0027】感光性材料パターンの表面に鮮明な微細凹凸を形成するためには、感光性材料の露光は焦点ボカシ量がゼロであることが好ましい。これにより、マスクの遮光パターンに対応した微細凹凸を形成することができるようになる。マスクはその単位セルの寸法が得ようとする三次元構造体に対応したマスク上の寸法の $1/200$ 以下であることが好ましい。単位セルの寸法がそれより大きくなると目的形状を滑らかにすることが困難になるからである。

【0028】また、感光性材料パターン表面の微細凹凸の高さ寸法は感光性材料パターンにおける所望構造全体の高さの $1/1000$ 以上であることが好ましい。微細凹凸の高さ寸法がそれより小さくなると、感光性材料パターンの構造を維持することが困難になるからである。

【0029】基板上に感光性材料パターンを形成し、そ

の感光性材料パターンを前記基板に彫り写すことにより3次元構造の表面形状をもつ物品を製造する際に、その感光性材料パターンを形成するために感光性材料を露光するのに使用する濃度分布レチクルマスクの製作方法をまず述べる。

【0030】まず別途、所望の三次元構造設計を行なう。この設計の際、感光性材料の感度曲線と目的形状の対応を明らかにして、単位セル内の透過率、すなわちGMパターンNo. を配置する。GMパターン（単位セル）の例としては、図1（C）～（F）に示されたようなものがある。（C）は千鳥状配列、（D）はランダム配列、（E）はライン・アンド・スペース配列、（F）は片寄せライン・アンド・スペース配列の例を示したものである。もちろん、使用できるGMパターンはこれらに限定されるものではない。

【0031】次いで、この設計に基づき、濃度分布レチクルマスクを製作する。具体的には、（レチクルマスク上の）感光性材料の感度特性と、所望の形状設計による単位セルの光透過量分布に応じて、感光性材料に直接照射するレーザー又は電子線描画の照射（露光）を行なう。

【0032】濃度分布レチクルマスクの製作方法の一例を示す。図4に示されるように、以下のステップを備えている。

（A）マスクブランクスを単位セルに分割するステップ（ステップS1）。すなわち、所望の三次元形状から、マスクブランクスをグリッド状に分割して、得ようとする濃度分布マスクの二次元の光強度分布パターンをグリッド状に配列設計する。

【0033】（B）加工プロセス条件及び感光性材料の感度から決定される数式化された「感度曲線」に基づいて単位セルそれぞれの光透過領域又は遮光領域を決定するステップ（ステップS2）。

【0034】（C）上記決定された光透過領域又は遮光領域を「各グリッド」に配置してCAD（Computer Aided Design）で必要な描画回数、焦点深度、ビーム径を計算し、データ化するステップ（ステップS3）。

【0035】（D）ステップ（C）のデータに基づいて、マスクブランクス上の感光性材料を所定の条件（焦点深度、ビーム径）で所定の回数だけ多数（多段階）回描画する（単位セルによって描画回数を変化させる）描画ステップ（ステップS4）。もちろん、1回露光の場合もある。このステップは、図5（a）～（d）示されるように多段階描画する。ここでは、一例として4回に分けて描画をする場合を示しており、その4回のうちの必要な回数だけ描画することによりその単位セルの光透過量が決定される。最上部に（A）として示されている図はこれら4回の全てを描画した場合の描画パターンである。

【0036】各回の描画は図5の右上に矢印で示されて

いるような走査線にそって光ビーム又は電子線ビームを複数本同時に又は順次走査し、グリッド毎に、「描画ON、OFF」を制御することにより行なう。各回で描画領域が異なるように設定されている。

【0037】単位セル内の光透過率変化は、「中心から周辺に向かって変化する」場合もあるし、「単位セルをグリッドに分割し、そのグリッドにおいて光透過率が不連続に変化する」場合もある。グリッドに光透過率が0%と100%の中間の値を示す「中間透過率を有する部分」を配置することができる。つまり、0%と100%の中間の値を示す光透過率、例えば30%、50%、70%のような中間透過率を有する部分を配置することができる。

【0038】グリッドの寸法を小さくすることができるので、配置の方法として不連続（例えばランダム）に中間透過率をもつグリッドを配置することが可能となる。また、同じ透過率をもつグリッドを塊状として配置することもできる。この方式を進めると、連続した濃度分布配置となる。この場合、①中間階調を非常に細かくとることができるため単位セル寸法を飛躍的に小さくすることができる。②したがって、所望の形状が急激に変化する形状、すなわち勾配の急な形状でも容易に階調を形成することができる。③ランダム配置することによって隣接セルと光回り込み量を平均化できる、などの利点がある。

【0039】グリッドに光透過率が0%と100%の中間の値を示す「中間透過率を有する部分」を配置する例を図7に示す。ここでは、一辺1 μm の単位セルを一辺0.2 μm の5 \times 5=25のセルに分割した。例えば、白、黒、30%、50%、70%の5段階の光透過率部分を配置した場合、全部白、又は全部黒の場合は階調とはなり得ないので、この場合は4階調である。したがって、理論的には25 \times 4=100階調である。つまり、n段階の濃度変化では、n-1階調である。また、単位セルの分割数（グリッド数）によって階調は異なる。上の例では、グリッド数 \times （n-1）=25 \times 4=100である。

【0040】グリッドの光透過率と階調の関係は、下の表1のように設定した。

（表1）

光透過率	階調数
100% (白)	0
70%	1
50%	2
30%	3
0% (黒)	4

【0041】図7では、（A）30/100階調の単位セルと（B）60/100階調の単位セルの光透過率配置を示している。（C）は0/100階調、30/100階調及び60/100階調を組み合わせた例を示した

ものであり、各グリッドの階調数を数値で示したものが図7(D)である。なお、図7の例は、乱数を発生させて各グリッド番地に光透過濃度分布を形成した場合である。

【0042】(E)ステップ(D)で描画されたマスクブランクスを現像・リンスして三次元の感光性材料パターンを得るステップ(ステップS5)。

(F)その後、ドライエッチング又はウェットエッチングによって感光性材料パターン形状を遮光膜14に転写するステップ(ステップS6)。得られた濃度分布マスクを用いて三次元構造の物品を製作する方法は、その濃度分布マスクを用い、縮小光学系露光機で、感光性材料が塗布された基板上に縮小露光する工程と、露光された感光性材料を現像しリンスして表面に微細な凹凸をもつ三次元構造の感光性材料パターンを形成する工程と、この感光性材料パターンを表面に微細な凹凸をもった状態でマスクとしてドライエッチング法でパターンを基板に転写する工程から構成される。

【0043】上記引例の特表平8-504515号公報の方法における単位セルの考え方と本発明のものを比較すると、その引例の方法では図6左側の図に示すように、光透過部分を単位セルの一部分に集約させている。これによって、露光される単位セルは集約された光透過部分のパターンは、微視的に捉えると大きな凹形状である。これに対して、本発明では、図6右側の図に示すように、単位セル内において積極的に微細な凹凸を形成し、この凹凸形状を積極的に構造製作時に活用するものである。活用の方策として、凹凸形状をそのまま活用して、構造部材表面の三次元構造表面に微細構造として残存させる。

【0044】もちろん、本発明及び引例の方法においても、単位セルの集合体としての光透過量は目的の構造を製作できるように設計されている。また、本発明ではデジタル的な光透過量変化をさせる方法も含んでいる点においては、引例の方法と同様である。

【0045】上記の描画エネルギーは、予め別途用意したシミュレーションによって決定する。つまり、予めCr膜厚と光透過量の関係をグラフ化し数式化しておく。上記の様に、単位セル内の光透過量(O.D.)の集合が所望の形状を表わすように各单位セルの光学濃度を決定し、光透過量の分布を設定する。

【0046】以上によって、引例方法の最大の欠点である①パターン配置の向き(同じパターンでも光透過部分がどこに配置されているか:同じ形状でも右向きか左向きか)で製作形状が異なる、②三次元構造物の微細な構造制御ができない、などの問題点を解決できる。

【0047】この方法を用いれば、感光性材料の感度が高いためにパターンのシャープネスを得るのが容易であるため、高度に制御が必要な感度曲線の管理・高度な製造プロセスの管理を必要とすることもなく安価に、しか

も容易に、製作速度速く、製作することが可能となる。

【0048】縮小光学系露光で三次元方向に光透過濃度分布を有するデジタルマスクを使用して、構造体の表面に微細形状を兼ね備えた構造物を製作できる。構造物表面に製作する三次元構造体の表面にさらに微細な凹凸構造を製作することで表面反応及び、表面張力を利用した特殊機能を構造物表面に与えることが可能となる。

【0049】

【実施例】(単位セル内の形状と配置、及び「光透過」、「光遮光」ドットの形状と配置)単位セル内の形状と配置、及び「光透過」、「光遮光」ドットの形状と配置について説明する。以下に示す例は、代表的な例を示したものであり、単位セルの寸法、ドットの寸法、起点の寸法等は、所望の形状に対応して設計されるべきもので、本実施例に限定されるものではない。即ち、各单位セルとドットの寸法によって階調数が決定されるので、これらの寸法は、目的形状と目的階調によって決定するものである。

【0050】単位セル形状は、所望の形状に応じて、例えば、なだらかな曲面が続く場合、不連続な面で構成される場合など階調の変化量によって、濃度分布マスク特性を発現する「最も効果的な多角形」及び「その組み合わせ」を選択することで最適な形状を決定することができる。

【0051】また、同様に単位セルの寸法も所望の形状に対して必要な階調をどの程度微細にとるかで決定される。即ち、短い距離で多くの階調を必要とする時には、比較的小さな寸法の単位セルを選択し、ドット寸法をできるだけ小さくするのが望ましい。また、ドット面積の増加・減少は入力時のインプットデータであり、マスクの製作条件によってはレーザー光の太りやドライエッチングの等方性エッチングなどにより形状が崩れることがある。

【0052】(濃度分布マスクレチクルの製作)濃度分布マスクレチクルの製作には図9に示すリコー光学株式会社製のレーザー光照射装置を用いてレーザー光を照射しレジスト材料に描画を行なった。このレーザー光照射では、所望の形状に応じて最適のビーム形状を決定し、多角形形状や円形状などをアパチャーで整形することができる。また、レーザーパワーは、レーザーに供給する電流値を変更するか、または光射出側に減光フィルターを挿入して変更してもよい。

【0053】図9に示すレーザー光照射装置は、レーザー光発振装置1、レーザー光発振装置1からのレーザー光を複数のレーザー光に分割するビームスプリッター2、レーザー光の光路を折り曲げるミラー3、ミラー3で折り曲げられたレーザー光を変調する光変調器4、データバスからの信号により光変調器4を制御して個々のレーザー光のON・OFFを制御する光変調制御装置5、光変調器4からのレーザー光を偏向する光偏向器

6、レーザー光をレジスト材料層に集光するための対物レンズ7、載置されたマスクブランクスをX方向及びY方向に移動するX-Yステージ8、並びに光偏向器6の動作とX-Yステージ8の動作を制御する制御装置9などの主要構成部品から構成されている。

【0054】このレーザー光照射装置は、設計データに応じてX-Yステージ8の動作と、個々のレーザー光のON・OFF及び偏向を制御することにより、マスクブランクのレジスト材料層に所望のマスクパターンを描画する。すなわち、このレーザー光照射装置によりレジスト材料層にレーザー光を照射して各单位セル毎に光透過領域又は遮光領域を所望の透過率分布になるように2次元的にパターン形成を行なう。また基板表面高さ検出器(AF(自動焦点合わせ)機能)が付属しており、AF面から僅かにずらすことによって焦点位置を変更している。レーザービーム径は本実施例では直径 $0.2\mu\text{m}$ 、位置あわせ精度 $0.05\mu\text{m}$ 、焦点位置精度 $0.1\mu\text{m}$ で行った。尚、単位セル形状とドット形状は目的とする製品により適当なものを選択すればよい。

【0055】CADデータを図9に示したレーザー光照射装置にインストールして、X-Yステージ8とレーザー光のON、OFF及びビーム描画位置と描画回数を制御しながら、所定の方法で濃度分布マスクブランクスに露光した。そして、所定の方法で現像、リンスを行なってレジスト材料層をパターンニングした。その後、ドライエッチングにてCr膜のパターンニングを行なった。以下の具体例ではドット形状を四角円形状としてCADプログラムを作成した。このようにして、目的とする開口寸法を有し、かつ濃度分布を有する濃度分布マスクレチクルを製作した。

【0056】(実施例1)

(マイクロ凹構造による摩擦係数低下の具体例：平面研削盤用X-Yステージ) 潤滑性を必要とする超硬合金製の平面研削盤用X-Yステージを製作した。製作手順を以下に示す。図8に示す微細形状を得る為に、目的形状をシミュレーションし、別途CADソフトを使用してGMパターンを製作する。

【0057】具体的には、直径50ミクロン凹形状のマイクロレンズアレイを表面に製作し、このマイクロレンズ構造の総面積が全体面積の30%以下になるように製作する。このとき、GM製作の要領は、中央部の $4 \times 4 = 16$ 単位セル(濃度分布マスクレチクル上では $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 、実際のパターンでは $0.8\mu\text{m} \times 0.8\mu\text{m}$)にはセルNo. 80番(クロム残りなし)を配置する。また、レンズ四隅部分はセルNo. 1番(クロム全部残り)を配置する。この間のNo. 1~No. 80のセルには、各「階調」に対応する「開口面積」を対応させる。この関係は、露光プロセスとレジスト感度曲線から得られる関係である。勿論、レジスト材料やプロセスが異なればその都度感度曲線を把握する必要がある。

る。

【0058】本実施例では、No. 5の次のパターンからNo. 75までのパターン部分(すなわち、マイクロレンズの斜面に相当する部分：レンズ傾斜が滑らかな部分)では、単位セル $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ を $0.2\mu\text{m} \times 0.2\mu\text{m}$ の小さな領域に分割し $10 \times 10 = 100$ の領域に分割した。この領域に所定の光透過量を与えながら、かつ微細な凹凸が形成できるように各GMパターンの光透過領域を配置する。具体的には、図2に示すように、幅d、長さLの遮光パターンを縦横合計8ライン配置することにより光透過領域を配置した。例えば、GMパターンNo. 40では、全体領域64領域の中で、「光透過する領域は幅 $d = 0.4\mu\text{m}$ 、長さ $L = 2.0\mu\text{m}$ の遮光パターン設計した。このときレンズ底部に近い部分は、光透過領域を集中させて広くした配置を実施した。このGMレチクルマスクを使用してステッパーで縮小露光した。本実施例では、オイルトラップを目的とした溝形成が目的であるので、溝幅は実基板上で $0.1\mu\text{m}$ 程度であることが望ましい。

【0059】本実施例では、母材料として両面研磨した超硬合金を用意した。この表面上に高感度感光性材料(東京応化社製：OFPR-5000-800)をスピナーにて塗布した。その後、ホットプレート上で 90°C 、120秒間プリベークした。この時の感光性材料厚さは $9.2\mu\text{m}$ であった。次いで、上記マスクを用いて縮小率 $1/2.5$ のステッパーで縮小露光した。露光条件は、デフォーカス： $+0\mu\text{m}$ 、照射量： $390\text{mW} \times 0.69\text{秒}$ (照度： 269mJ)である。

【0060】露光後、PEB(ポスト・エクスポージャー・ベーク)を 60°C にて180秒実施した。次いで、感光性材料の現像、リンスを行なった。このときのレジスト高さは $8.0\mu\text{m}$ であった。ジャストフォーカスの効果によって、感光性材料表面には狙い通りの凹凸微細形状を製作することができた。

【0061】その後、紫外線硬化装置にて180秒間紫外線を照射しながら真空引きを実施して、レジストのハードニングを行なった。紫外線硬化装置は、レジストの露光に使用する波長よりも短波長でレジストを硬化させることのできる波長を照射する。この操作によって、レジストの耐プラズマ性は向上し、次工程での加工に耐えられるようになる。このときのレジスト高さは $7.5\mu\text{m}$ であった。

【0062】ついで、ホットプレート上で、 95°C で5分間、後ポストベーク(ハードニング後のポストベーク)を行なった。この時、温度上昇は 25°C から 95°C まで $70^\circ\text{C}/4\text{分}$ ($17.5^\circ\text{C}/\text{分}$)の勾配で上昇させた。その後、 95°C で1分間保持した。この加熱によって、感光性材料中の溶剤を徐々に蒸発させながら、かつ加熱の後半では感光性材料の表面凹凸を僅かに流動させて目的形状を得ることができた。

【0063】次に、上記の感光性レジスト材料形状をドライエッチング法によって超合金に転写した。ドライエッチングは、TCPエッチング装置を用い、 CL_2 : 10.0 sccm 、 CF_4 : 5.5 sccm のガスを導入しながら、基板バイアス電圧 : 1200 w 、上部電極パワー : 1250 W 、真空度 $1.5 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ (すなわち 1.5 Torr) で40分間エッチングを行なった。この時の超合金のエッチング速度は、 $0.02\text{ }\mu\text{m/分}$ であった。エッチングの選択比は0.2でエッチング後の形状高さは、 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ であった。表面粗さは、 $Ra=0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以下で良好であった。

【0064】その結果、図8 (B) に示されるように、上記超合金の機構部品表面10b表面のマイクロ凹形状12の内部には、さらに小さな直径 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 程度の凹形状14があった。この合金表面に潤滑材料を滴下し摩擦係数を測定すると、マイクロ凹形状がない場合に比較して1/10に低下した。図8 (A) に示されるような凸形状の機構部品表面10aをもつもの、図8 (C) に示されるような平面形状の機構部品表面10cをもつものについても同様に製作することができる。

【0065】(実施例2)
(光触媒表面の具体例) 実施例1と同様のマスクを使用して、青板硝子基板上に同様のマイクロ凹形状と、その表面に微細凹形状を製作した。この際、微細凹形状の直径は、 $0.13\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0066】次に、この表面にスパッタリング法によって、アナターゼ型の結晶構造をもつ TiO_2 を $1000\text{ }\text{\AA}$ コートした。この成膜によって、青板ガラス基板上に紫外線照射によって有機物質を燃焼(化学反応)させる分解反応が生じる膜を成膜できた。これによって、戸外で使用する際の有機付着物を太陽光紫外線によって自然に除去できる。

【0067】次に、このガラスの裏面に、 SiO_2 ($2500\text{ }\text{\AA}$)、 Al ($1500\text{ }\text{\AA}$)、 SiO_2 ($2500\text{ }\text{\AA}$) の物質を順番に成膜した。このコーティングによって反射ミラーの効果を発揮する。光触媒反応が起きる際は有機物質が拡散して触媒表面に到達し、ここに吸着される必要がある。これには、材料の微細な凹凸を含めた表面積が影響する。したがって、光触媒は表面積の大きいポーラスな材料が用いられることが望ましいので、本件発明の表面に吸着のような微細構造を有する反射ミラーは、工業的に有効である。

【0068】

【発明の効果】本発明三次元構造体は、その表面に微細な凹凸をもっているため、その表面に潤滑剤を保持する

ことにより、表面張力を利用した特殊機能を構造物表面に与えることができるトライボロジー製品を得ることができる。また、三次元構造体の表面の微細な凹凸に光学触媒層をコーティングすることにより、表面反応を利用した特殊機能を構造物表面に与えることができる光触媒を得ることができる。例えば、表面に光学触媒層を備えた耐環境性のある工業用ミラー等が製作できる。本発明の製造方法によれば、三次元方向に光透過濃度分布を有するデジタルマスク又はアナログマスクを使用して、高感度な感光性材料が塗布された基板上に露光し、現像・リンスしてその感光性材料の表面に微細な凹凸形状をもつ三次元構造パターンを形成し、微細な凹凸形状をもった状態でその感光性材料パターンを硬化させ、それをマスクとしてドライエッチング法で基板にパターンを転写して三次元構造体を形成するので、表面に微細な凹凸をもった三次元構造体を高精度で安価に提供できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 濃度分布マスクに配置される単位セルの例を示す図である。

【図2】 実施例における単位セル内の光透過領域又は遮光領域を示す図である。

【図3】 感光性材料の感度曲線を示す例である。

【図4】 濃度分布マスク製造方法を示すフローチャート図である。

【図5】 多段階描画を示す図で、(a)～(d)は各回の描画領域、(A)はこれら4回の全てを描画した場合の描画パターンである。

【図6】 引例の方法と本発明の方法を比較する単位セルの断面図である。

【図7】 単位セルをグリッドに分割して光透過濃度分布を形成した例を示した単位セル光透過率配置を示す図であり、(A)は30/100階調の単位セル、(B)は60/100階調の単位セル、(C)は0/100階調、30/100階調及び60/100階調の単位セルを組み合わせた例を示したものである。

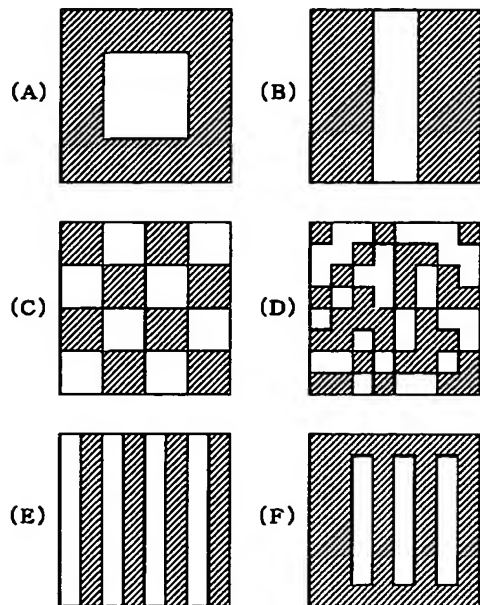
【図8】 トライボロジー応用製品の断面形状を示す図であり、(A)は機構部品表面が凸面、(B)は凹面、(C)は平面の場合である。

【図9】 濃度分布マスクレチクルの製作に用いるレーザー光照射装置の一例を示す概略構成図である。

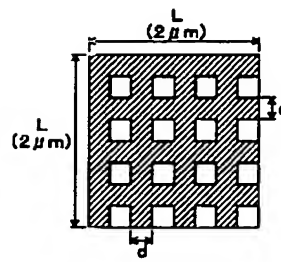
【符号の説明】

10a, 10b, 10c	超合金の機構部品表面
12	マイクロ凹形状
14	さらに小さな凹形状

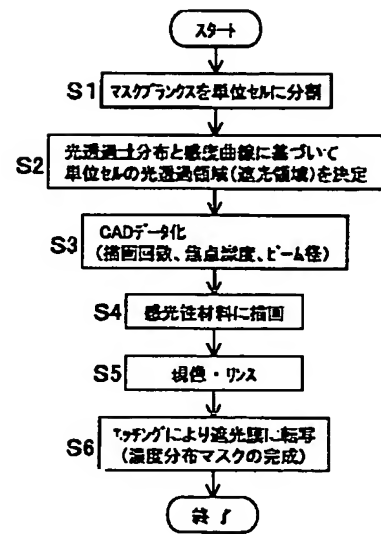
【図1】



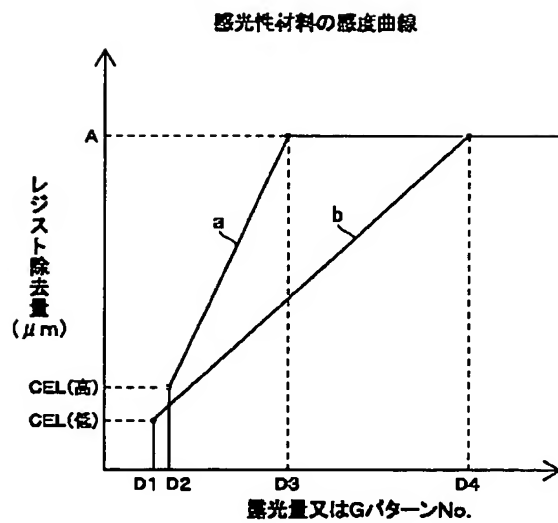
【図2】



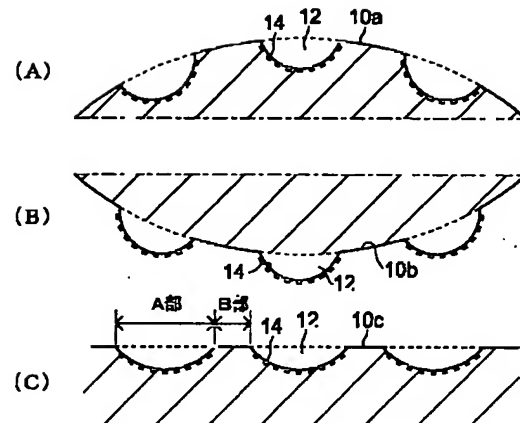
【図4】



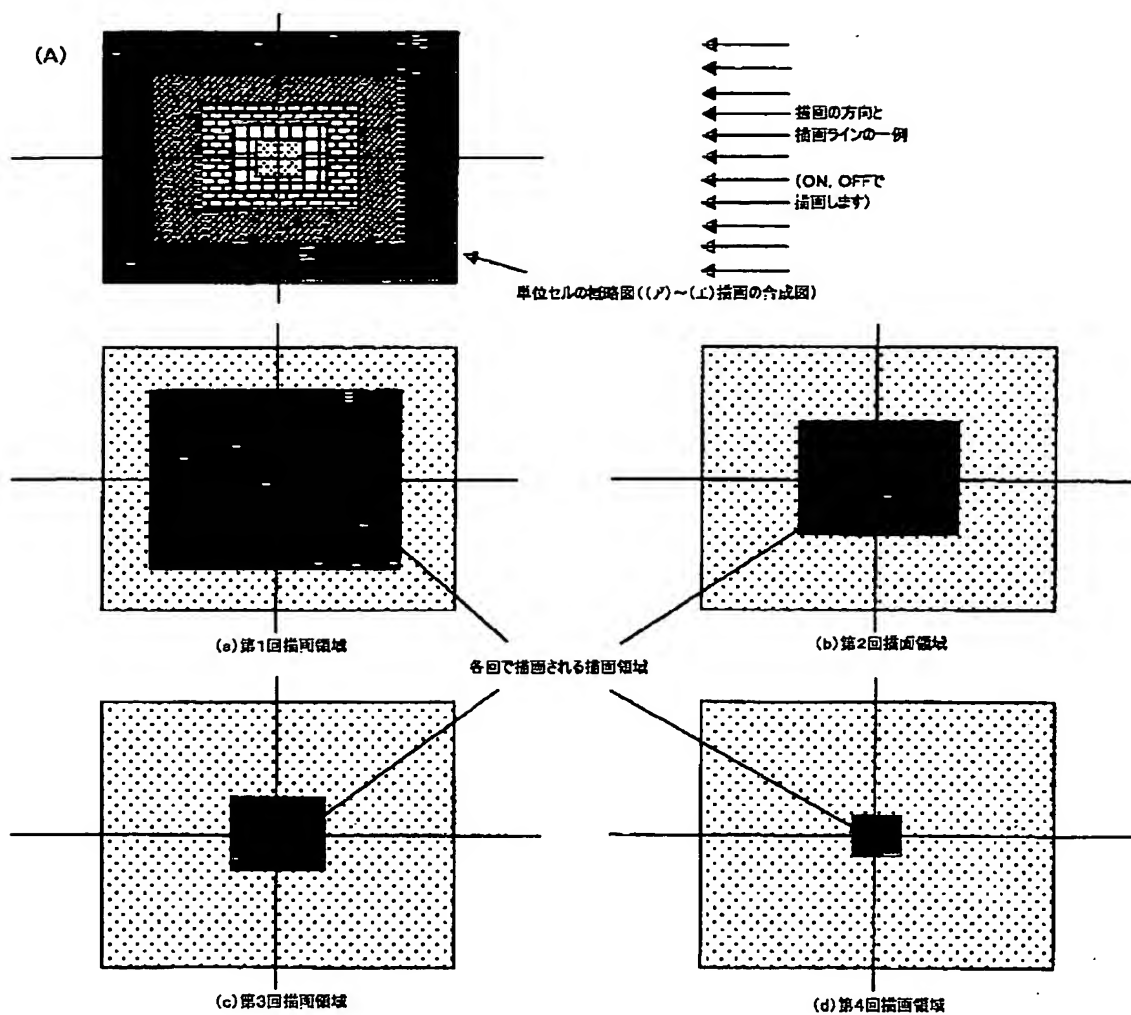
【図3】



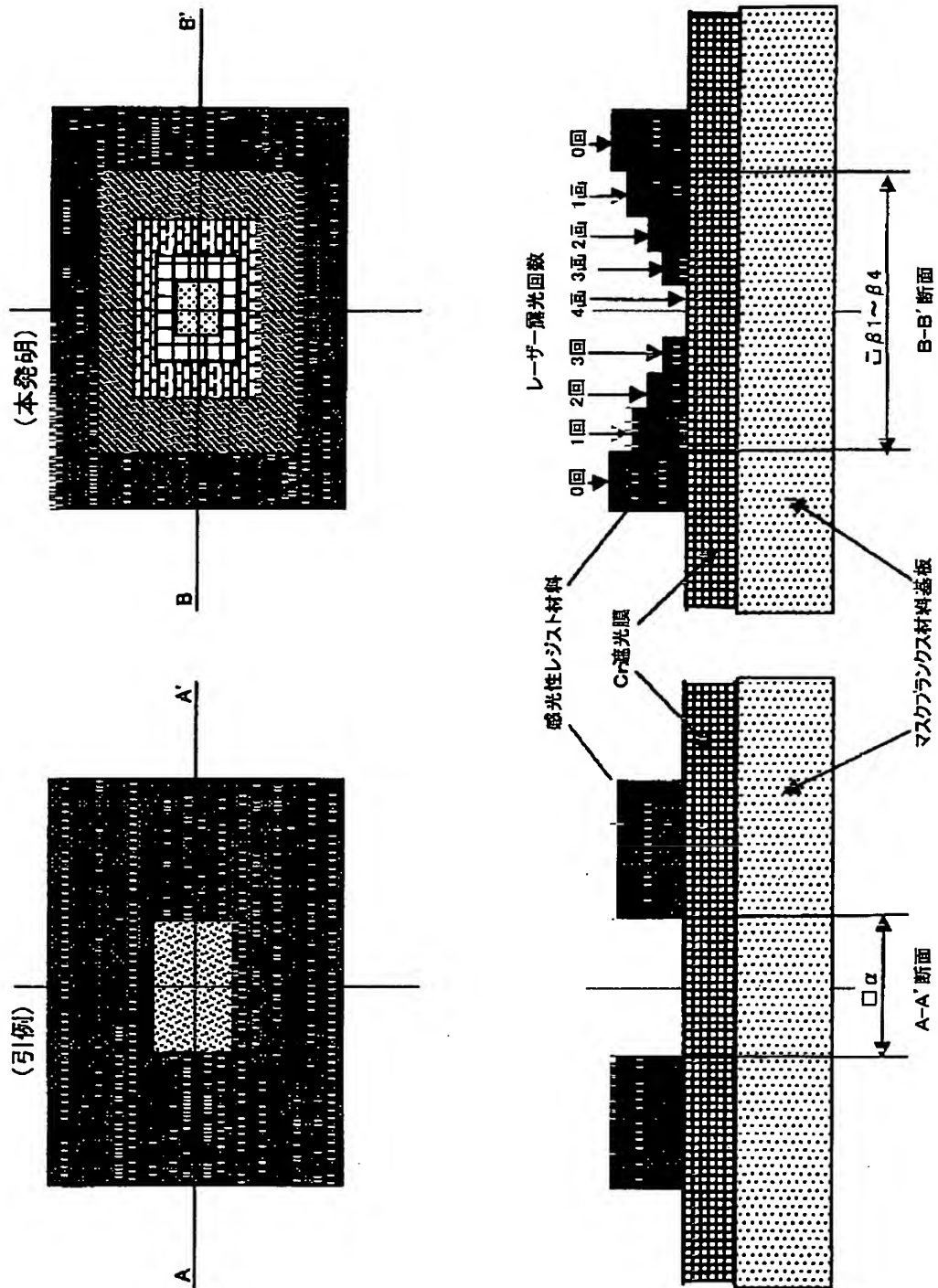
【図8】



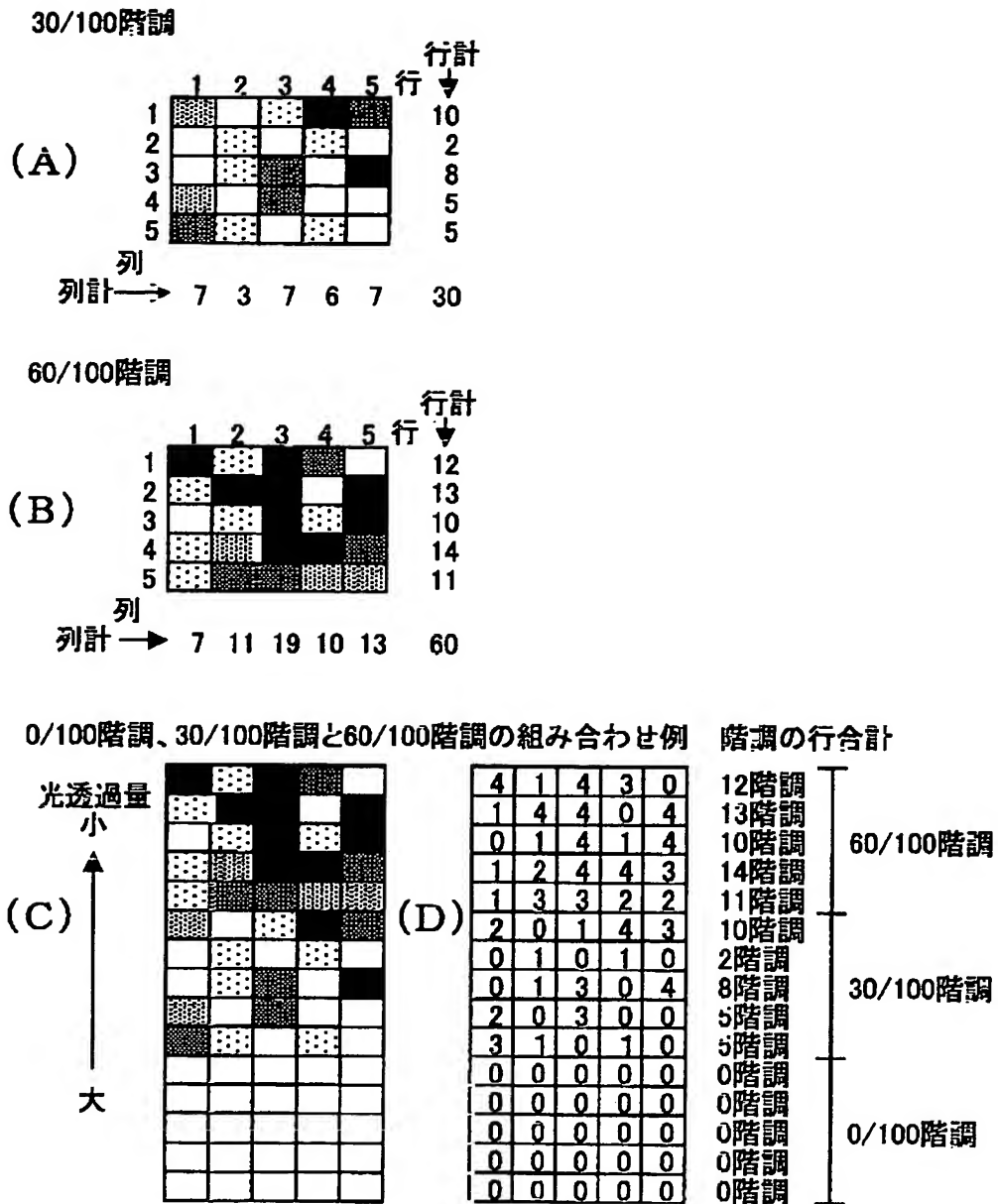
【図5】



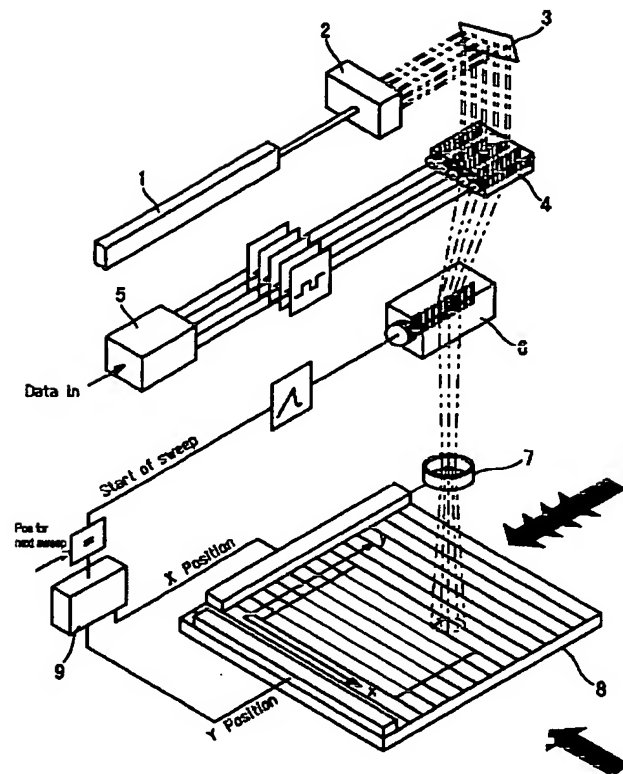
【図6】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H095 BB32 BB33 BB36 BC09
2H097 BA06 BB01 FA02 GB02 JA02
JA03 LA15
4K057 DA05 DA11 DA20 DB02 DB17
DC10 DD03 DD08 DN10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.